

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

MASAKA, et al. Group Art Unit: Not yet assigned

Application No.: New Examiner: Not yet assigned

Filed: Concurrently Herewith Attorney Dkt. No.: 026035-00010

For: MANUFACTURING PROCESS FOR MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLIES

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: February 9, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-042966 filed on February 20, 2003

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Charles M. Marmelstein
Registration No. 25,895

Customer No. 004372
AREN'T FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
CMM/jch

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 2月 20日

出願番号 Application Number: 特願 2003-042966

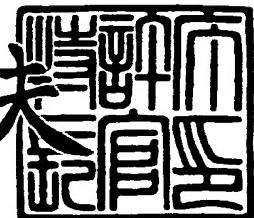
[ST. 10/C]: [JP 2003-042966]

出願人 Applicant(s): J S R 株式会社
本田技研工業株式会社

2004年 1月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】

特許願

【整理番号】

J010-10216

【提出日】

平成15年 2月20日

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】**【住所又は居所】** 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアル株式会社内**【氏名】** 真坂 房澄**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアル株式会社内**【氏名】** 喜多 清訓**【発明者】****【住所又は居所】** 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内**【氏名】** 濱 雄一郎**【発明者】****【住所又は居所】** 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内**【氏名】** 井口 勝**【発明者】****【住所又は居所】** 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内**【氏名】** 満田 直樹**【発明者】****【住所又は居所】** 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内**【氏名】** 矢野 順一

【特許出願人】**【識別番号】** 000004178**【氏名又は名称】** ジェイエスアール株式会社**【特許出願人】****【識別番号】** 000005326**【氏名又は名称】** 本田技研工業株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100081994**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鈴木 俊一郎**【選任した代理人】****【識別番号】** 100103218**【弁理士】****【氏名又は名称】** 牧村 浩次**【選任した代理人】****【識別番号】** 100107043**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高畠 ちより**【選任した代理人】****【識別番号】** 100110917**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鈴木 亨**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 014535**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解膜-電極基板複合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極基板と電解膜とを圧着接合して電解膜-電極基板複合体を製造するに際し、電極基板および電解膜の圧着面の少なくとも一方に、予め前記電解膜の良溶媒を塗付した後、前記電極基板と電解膜とを圧着接合することを特徴とする電解膜-電極基板複合体の製造方法。

【請求項 2】

前記電解膜の良溶媒を、電極基板および電解膜の両方の圧着面に塗付することを特徴とする請求項 1 に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。

【請求項 3】

前記電解膜が、プロトン伝導性ポリマーを有機溶剤に溶解して溶液とした後基体上に流延する溶液流延法により製造され、溶媒残存量がプロトン伝導性ポリマー 100 重量部に対して 5 重量部以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。

【請求項 4】

前記電解膜が、スルホン酸基を有する芳香族系ポリマーからなることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。

【請求項 5】

前記電解膜の良溶媒が、非プロトン性双極子溶媒であることを特徴とする請求項 4 に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。

【請求項 6】

前記スルホン酸基を有する芳香族系ポリマーが、スルホン酸基を有するポリアリーレンであることを特徴とする請求項 4 に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解膜-電極基板複合体（MEA）の製造方法に関し、さらに詳しくは、電極基板と電解膜との接合強度の高い接合信頼性に優れたMEAが得られるようなMEAの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

MEAは、通常電極基板と電解膜（プロトン伝導膜）とが一体形成されてなるものである。従来、電極基板と電解膜とを一体形成するには、フィルム状の電解膜を2枚の電極基板で挟みホットプレスで成形して、アノード／電解膜／カソードの三層接合を行っていた。

【0003】

Nafion（登録商標）で代表されるスルホン化パーカルオロ炭化水素系プロトン伝導膜は、熱可塑性のため、電極との接合は前記のような熱圧着の方法で可能である。しかしながら、スルホン化ポリアリーレンなどの芳香族系ポリマーのような耐熱性材料からなる電解膜は、触媒金属の劣化温度を超えるような温度で熱圧着しないと十分な接合強度を実現できないことがあった。

【0004】

また、電解膜を作製する方法としては、例えばポリマーを有機溶媒に溶解し基体上に流延して成膜し、次いで得られたフィルムを乾燥する溶液流延法がある。溶液流延法によりフィルムを成形するに際し、プロトン伝導性ポリマーのような極性の高いイオン交換基を有するポリマーは、一般に溶解させる有機溶媒として極性の高い非プロトン系双極子溶媒が用いられる。この極性溶媒は、高沸点のために、成膜後、フィルムを乾燥する際に完全に除去できず、得られた電解膜中に残存してしまうという問題があった。極性溶媒が電解膜中に高濃度に存在すると、熱圧着によりMEAを製造した際に電極基板と電解膜との接合強度が充分でないことがあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような従来技術における問題点に鑑みてなされたものであって、

芳香族系ポリマーのような耐熱性材料からなる電解膜を用いた場合であっても、電極基板との接合強度が十分発現するような電解膜-電極基板複合体の製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば下記電解膜-電極基板複合体の製造方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

- (1) 電極基板と電解膜とを圧着接合して電解膜-電極基板複合体を製造するに際し、電極基板および電解膜の圧着面の少なくとも一方に、予め前記電解膜の良溶媒を塗付した後、前記電極基板と電解膜とを圧着接合することを特徴とする電解膜-電極基板複合体の製造方法。
- (2) 前記電解膜の良溶媒を、電極基板および電解膜の両方の圧着面に塗付することを特徴とする(1)に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。
- (3) 前記電解膜が、プロトン伝導性ポリマーを有機溶剤に溶解して溶液とした後基体上に流延する溶液流延法により製造され、溶媒残存量がプロトン伝導性ポリマー100重量部に対して5重量部以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。
- (4) 前記電解膜が、スルホン酸基を有する芳香族系ポリマーからなることを特徴とする(1)ないし(3)に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。
- (5) 前記電解膜の良溶媒が、非プロトン性双極子溶媒であることを特徴とする(4)に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。
- (6) 前記スルホン酸基を有する芳香族系ポリマーが、スルホン酸基を有するポリアリーレンであることを特徴とする(4)に記載の電解膜-電極基板複合体の製造方法。

【0007】

【発明の実施形態】

以下、本発明に係る電解膜-電極基板複合体の製造方法について具体的に説明する。

本発明では、電極基板と電解膜とを圧着接合して電解膜-電極基板複合体を製

造するに際し、電極基板および電解膜の圧着面の少なくとも一方に、予め前記電解膜の良溶媒を塗付した後、前記電極基板と電解膜とを圧着している。

【0008】

(電極基板)

本発明で用いられる電極基板は、例えば導電性多孔性粒子に担持された水素還元能を有する触媒微粒子およびプロトン伝導性の高分子電解質成分からなるペーストをガス拡散電極基材に塗布することにより調製される。

導電性多孔性粒子としては、通常ケッテンブラックやアセチレンブラックなどの高ストラクチャーで比表面積の大きなものが用いられる。水素還元能を有する触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属、これらの金属とクロム、モリブデン、タンゲステン、チタン、ジルコニウム、コバルトなどの金属との合金が用いられる。触媒金属の担持量は、導電性多孔性粒子に対し、通常10～60重量%である。

【0009】

電極基板は、触媒微粒子および高分子電解質成分からなるペーストをカーボンペーパーやカーボンクロスなどの多孔性ガス拡散電極基材に、ドクターブレードやスプレーなどの塗布法によって塗布することにより調製される。

電極基板の膜厚は、通常5～100μm、好ましくは5～50μmの範囲である。

【0010】

(電解膜)

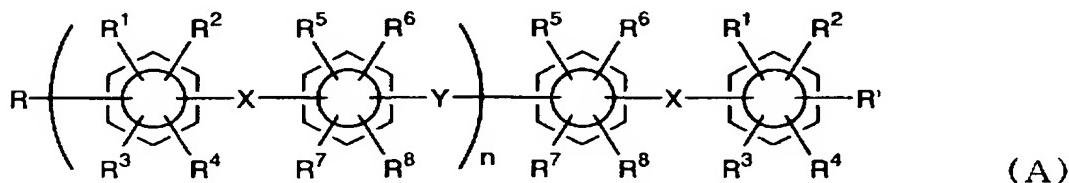
本発明で用いられる電解膜は、プロトン伝導性ポリマーから形成されている。プロトン伝導性ポリマーとしては、スルホン酸基を有するポリアリーレン、スルホン酸基を有するポリアリーレンエーテル、スルホン酸基を有するポリアリーレンケトン、スルホン酸基を有するポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、スルホン酸基を有するポリベンゾミンダゾール、スルホン酸基を有するテトラフルオロエチレン共重合体などが挙げられ、良好な電気特性の電極構造体を得るために、スルホン酸基を有する芳香族系ポリマーが好ましく、スルホン酸基を有するポリアリーレンを用いることが特に好ましい。

【0011】

スルホン酸基を有するポリアリーレンは、例えば下記一般式（A）で表されるモノマー（A）と、下記一般式（B-1）～（B-4）から選ばれる少なくとも1種のモノマー（B）とを反応させて得られる重合体をスルホン化することにより製造することができる。

【0012】

【化1】



【0013】

上記一般式（A）中、RおよびR'は互いに同一でも異なっていてもよく、フッ素原子を除くハロゲン原子または $-OSO_2Z$ （ここで、Zはアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す。）で表される基を示す。

Zが示すアルキル基としては、メチル基、エチル基などが挙げられ、フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基などが挙げられ、アリール基としては、フェニル基、p-トリル基などが挙げられる。

【0014】

R¹～R⁸は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基およびアリール基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基などが好ましい。

【0015】

フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが好ましい。

アリル基としては、プロペニル基などが挙げられる。

【0016】

アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。

Xは2価の電子吸引性基を示し、電子吸引性基としては、例えば $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $- (CF_2)_p-$ （ここで、pは1～10の整数である）、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ などが挙げられる。

【0017】

なお、電子吸引性基とは、ハメット（Hammett）置換基常数がフェニル基のm位の場合、0.06以上、p位の場合、0.01以上の値となる基をいう。

Yは2価の電子供与性基を示し、電子供与性基としては、例えば $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ および下記式

【0018】

【化2】



【0019】

で表される基などが挙げられる。

nは0または正の整数であり、上限は通常100、好ましくは80である。

上記一般式（A）で表され、n=0の場合の具体的なモノマーとしては、例えば4,4'-(ジクロロベンゾフェノン)、4,4'-(ジクロロベンズアニリド)、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子の少なくとも1つ以上が3位に置換した化合物などが挙げられる。

【0020】

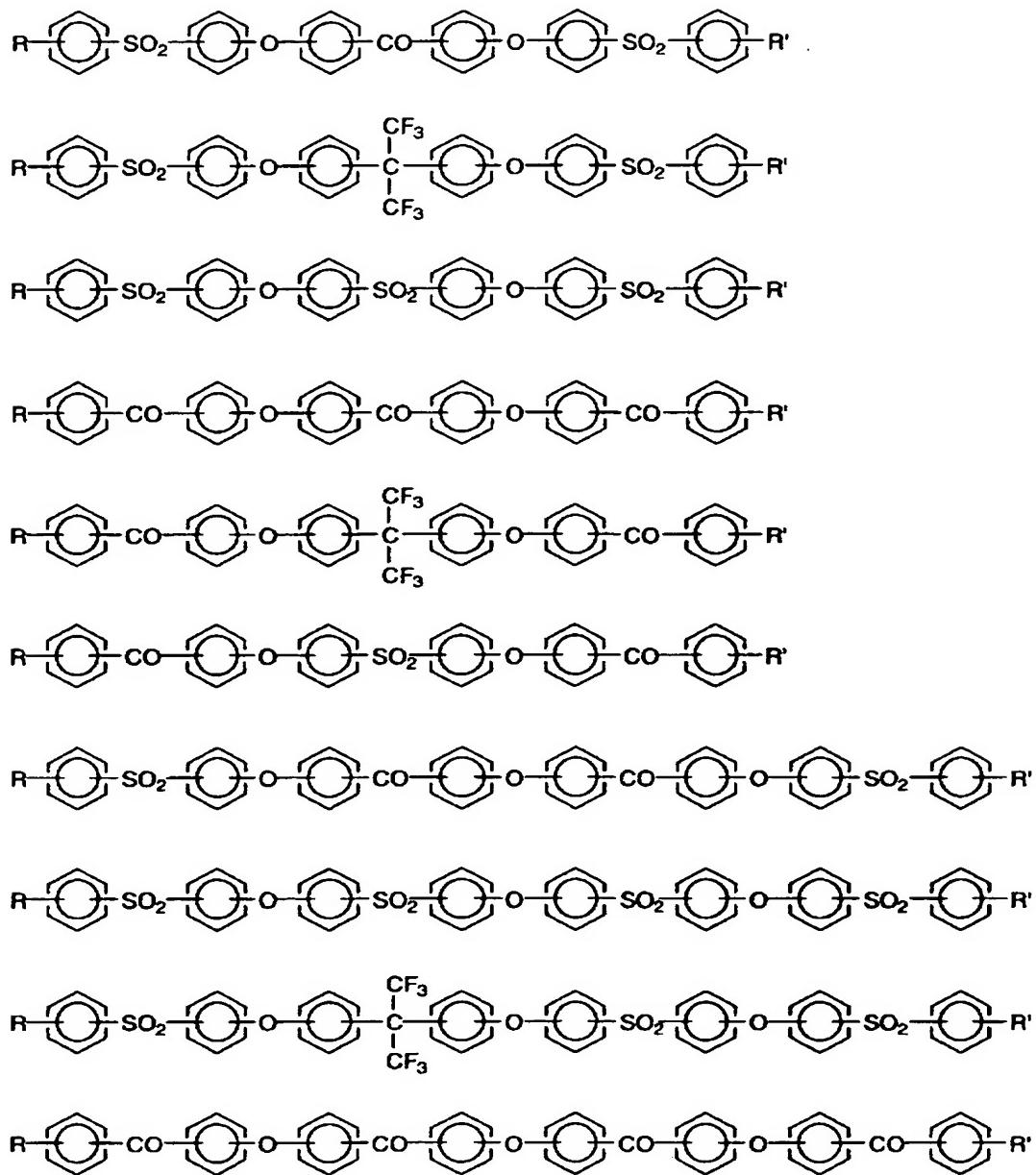
また、上記一般式（A）で表され $n = 1$ の場合の具体的なモノマーとしては、例えば 4,4'-ビス（4-クロロベンゾイル）ジフェニルエーテル、4,4'-ビス（4-クロロベンゾイルアミノ）ジフェニルエーテル、4,4'-ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジフェニルエーテル、4,4'-ビス（4-クロロフェニル）ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,4'-ビス〔（4-クロロフェニル）-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔（4-クロロフェニル）-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロピル〕ジフェニルエーテル、4,4'-ビス〔（4-クロロフェニル）テトラフルオロエチル〕ジフェニルエーテル、これらの化合物において塩素原子が臭素原子またはヨウ素原子に置き換わった化合物、さらにこれらの化合物において4位に置換したハロゲン原子が3位に置換した化合物、さらにこれらの化合物においてジフェニルエーテルの4位に置換した基の少なくとも1つが3位に置換した化合物などが挙げられる。

【0021】

さらに上記一般式（A）で表されるモノマーとしては、2,2-ビス〔4-〔4-（4-クロロベンゾイル）フェノキシ〕フェニル〕-1,1,1,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス〔4-〔4-（4-クロロベンゾイル）フェノキシ〕フェニル〕スルホン、および下記式で表される化合物が挙げられる。

【0022】

【化3】



【0023】

上記一般式（A）で表されるモノマーは、例えば以下に示す方法で合成することができる。

まず電子吸引性基で連結されたビスフェノールを対応するビスフェノールのアルカリ金属塩とするために、電子吸引性基で連結されたビスフェノールを、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニ

ルスルホン、ジメチルスルホキサイドなどの誘電率の高い極性溶媒中で、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属または水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属炭酸塩などのアルカリ金属化合物と反応させる。アルカリ金属等はビスフェノール中の水酸基に対し、通常過剰気味で反応させ、例えば1. 1～2倍当量、好ましくは、1. 2～1. 5倍当量の量で使用する。

【0024】

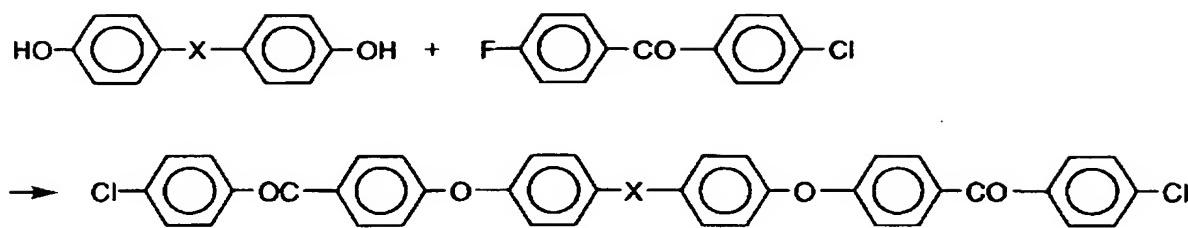
この際、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトールなどの水と共に沸する溶媒を共存させて、電子吸引性基で活性化されたフッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族ジハライド化合物、例えば、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-クロロフルオロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、4-フルオロフェニル-4'-クロロフェニルスルホン、ビス(3-ニトロ-4-クロロフェニル)スルホン、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロビフェニル、2, 5-ジフルオロベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-クロロベンゾイル)ベンゼンなどを反応させる。反応性から言えば、フッ素化合物が好ましいが、次の芳香族カップリング反応を考慮した場合、末端が塩素原子となるように芳香族求核置換反応を組み立てる必要がある。活性芳香族ジハライドはビスフェノールに対し、2～4倍モル、好ましくは2. 2～2. 8倍モルの量で使用される。反応温度は60℃～300℃で、好ましくは80℃～250℃の範囲である。反応時間は15分～100時間、好ましくは1時間～24時間の範囲である。

【0025】

最も好ましい方法としては、下記式で示される活性芳香族ジハライド

【0026】

【化4】



【0027】

(式中、Xは一般式(A)に関して定義した通りである。)

として反応性の異なるハロゲン原子を一個ずつ有するクロロフルオロ体を用いることであり、フッ素原子が優先してフェノキシドと求核置換反応が起きるので、目的の活性化された末端クロロ体を得るのに好都合である。

上記一般式(A)で表されるモノマーを合成する他の方法としては、特開平2-159号公報に記載のように求核置換反応と親電子置換反応を組み合わせ、目的の電子吸引性基、電子供与性基からなる屈曲性化合物を合成する方法がある。

【0028】

具体的には電子吸引性基で活性化された芳香族ジハライド、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホンをフェノール化合物で求核置換反応させてビスフェノキシ化合物とする。次いで、この置換体を例えば、4-クロロ安息香酸クロリドとのフリーデルクラフト反応により目的の化合物を得る。

ここで用いる電子吸引性基で活性化された芳香族ジハライドは上記で例示した化合物が適用できる。またフェノール化合物は置換されていてもよいが、耐熱性や屈曲性の観点から、無置換化合物が好ましい。なお、フェノール化合物が置換されている場合はアルカリ金属塩であることが好ましく、フェノール化合物を置換する際に使用可能なアルカリ金属化合物としては上記に例示した化合物を使用できる。アルカリ金属化合物の使用量はフェノール1モルに対し、1.2~2倍モルである。反応に際し、上述した極性溶媒や水との共沸溶媒を用いることができる。

【0029】

目的の化合物を得るには、ビスフェノキシ化合物を塩化アルミニウム、三フッ

化ホウ素、塩化亜鉛などのルイス酸のフリーデルクラフト反応の活性化剤存在下に、アシル化剤としてのクロロ安息香酸クロライドと反応させる。クロロ安息香酸クロライドはビスフェノキシ化合物に対し、2～4倍モル、好ましくは2.2～3倍モルの使用である。フリーデルクラフト活性化剤は、アシル化剤のクロロ安息香酸などの活性ハライド化合物1モルに対し、1.1～2倍当量使用する。反応時間は15分～10時間の範囲で、反応温度は-20℃から80℃の範囲である。使用溶媒は、フリーデルクラフト反応に不活性な、クロロベンゼンやニトロベンゼンなどを用いることができる。

【0030】

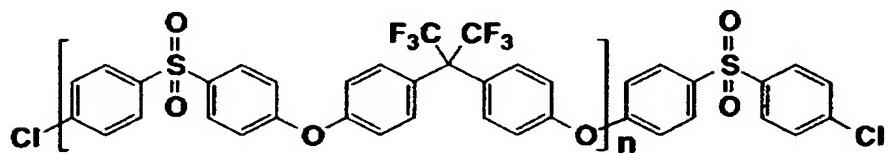
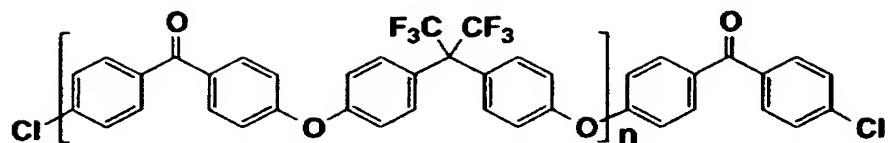
また、一般式(A)において、nが2以上である化合物は、例えば、一般式(A)において電子供与性基Yであるエーテル性酸素の供給源となるビスフェノールと、電子吸引性基Xである、>C=O、-SO₂-、および/または>C(CF₃)₂とを組み合わせた、具体的には2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノールのアルカリ金属塩と過剰の4,4-ジクロロベンゾフェノン、ビス(4-クロロフェニル)スルホンなどの活性芳香族ハロゲン化合物との置換反応をN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホランなどの極性溶媒存在下で前記単量体の合成手法に順次重合して得られる。

【0031】

このようなモノマー(A)の例示としては、下記式で表される化合物などを挙げることができる。

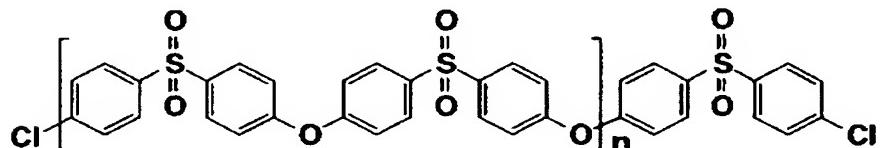
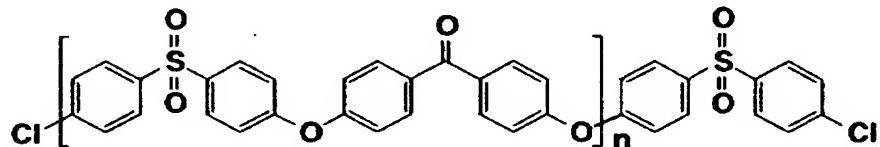
【0032】

【化5】



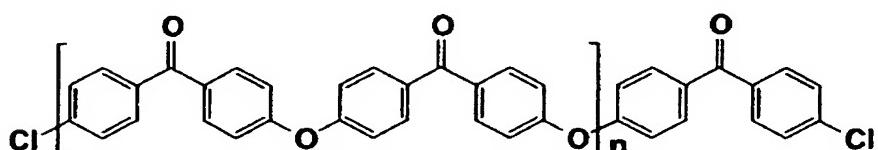
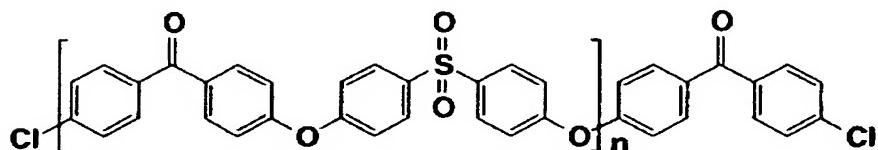
【0033】

【化6】



【0034】

【化7】



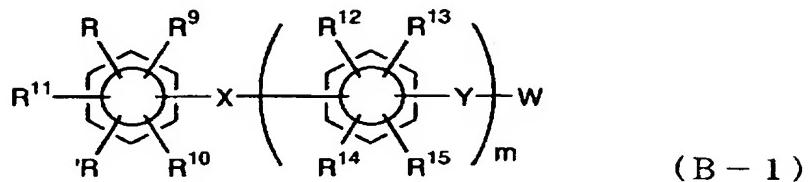
【0035】

上記において、nは2以上、好ましくは2～100である。

次に一般式（B-1）～（B-4）で表されるモノマーについて説明する。

【0036】

【化8】



【0037】

式中、RおよびR'は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式（A）中のRおよびR'を同様の基を示す。

R⁹～R¹⁵は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子およびアルキル基からなる群より選ばれた少なくとも1種の原子または基を示す。

R⁹～R¹⁵が示すアルキル基としては、上記一般式（A）中のR¹～R⁸が示すアルキル基と同様のものが挙げられる。

【0038】

mは0、1または2を示す。

Xは上記一般式（A）でXとして示したものと同様の群から選ばれた2価の電子吸引性基を示す。

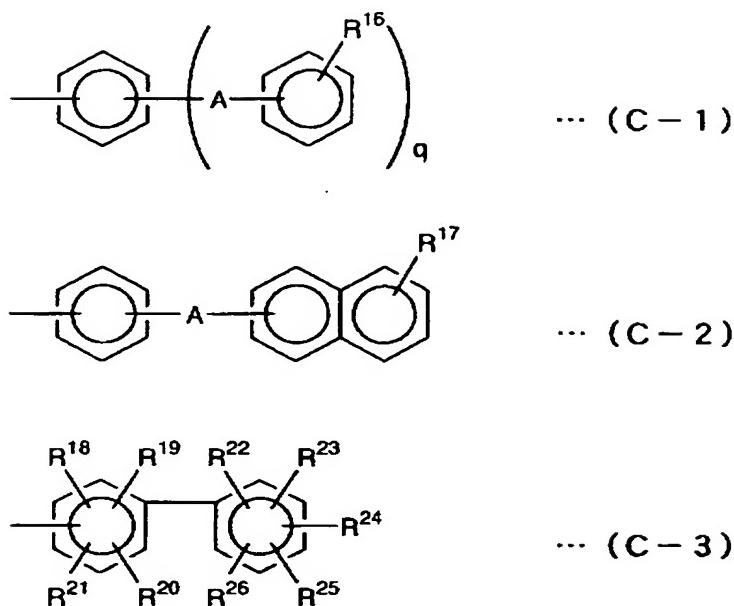
Yは上記一般式（A）でYとして示したものと同様の群から選ばれた2価の電子供与性基を示す。

【0039】

Wはフェニル基、ナフチル基および下記式（C-1）～（C-3）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す。

【0040】

【化9】



【0041】

式中、 A は電子供与性基または単結合を示す。電子供与性基としては、上記一般式（A）で Y として示したものと同様の群から選ばれた2価の電子供与性基が挙げられる。

R^{16} および R^{17} は水素原子、アルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる原子または基を示す。 R^{16} および R^{17} が示す、アルキル基およびアリール基としては、上記一般式（A）中の R^1 ～ R^8 が示すアルキル基およびアリール基と同様のものが挙げられる。

【0042】

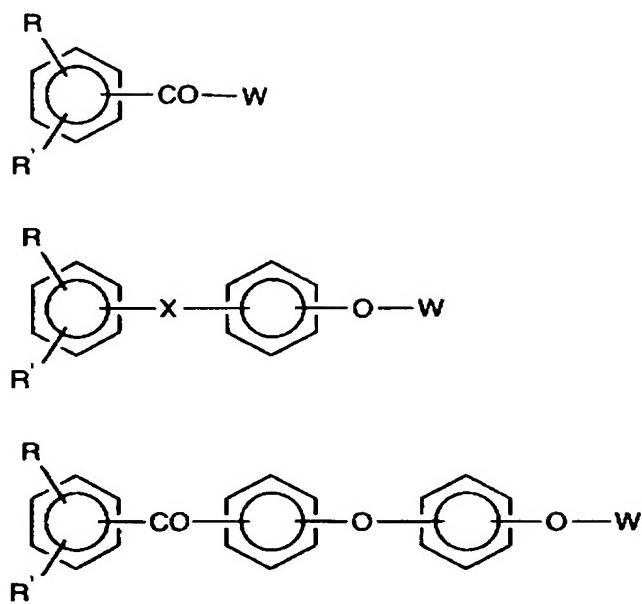
R^{18} ～ R^{26} は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子およびアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子または基を示す。

q は0または1を示す。

上記一般式（B-1）で表されるモノマーとしては、下記式で表される化合物が挙げられる。

【0043】

【化10】

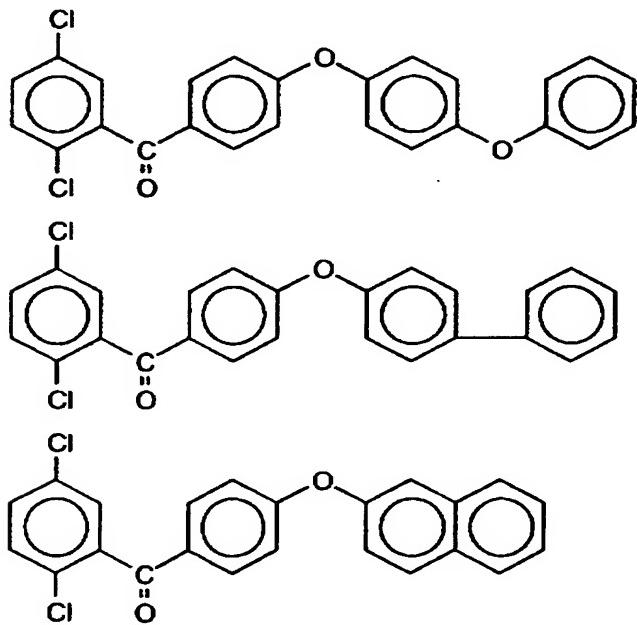


【0044】

より具体的には、一般式（B-1）で表されるモノマーとしては、下記式で表される化合物が挙げられる。

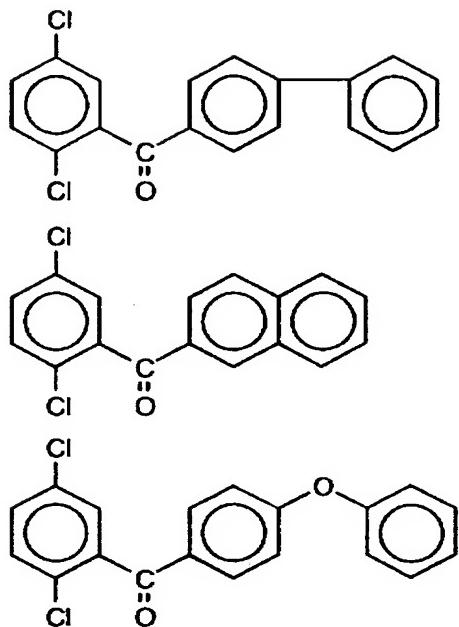
【0045】

【化11】



【0046】

【化12】

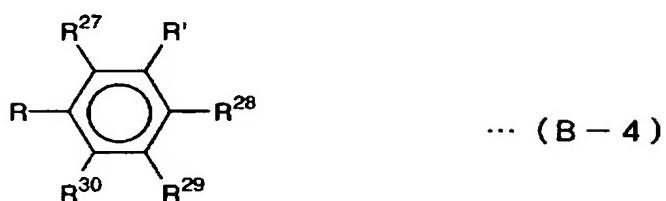
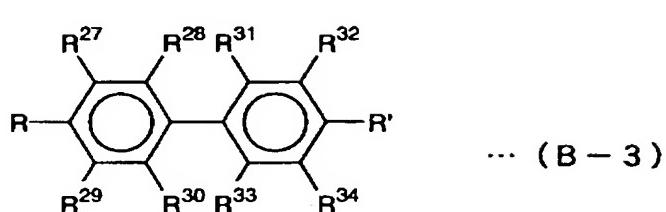


【0047】

また、上記のような化合物において、塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物も例示することができる。

【0048】

【化13】



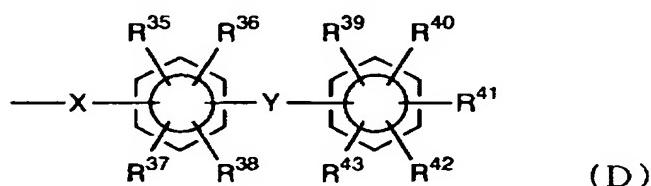
【0049】

式 (B-2) ~ (B-4) 中、R および R' は互いに同一でも異なっていてもよく、上記一般式 (A) 中の R および R' と同様の基を示す。

R²⁷~R³⁴は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基または下記一般式 (D) で表される基を示す。

【0050】

【化14】



【0051】

式 (D) 中、R³⁵~R⁴³は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハ

ロゲン原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基を示す。

R₂₇～R₃₄、R₃₅～R₄₃が示すアルキル基、フッ素置換アルキル基としては、R₁～R₈が示すアルキル基、フッ素置換アルキル基と同様の基が挙げられる。またR₂₇～R₃₄が示すアリール基としては、R₁～R₈が示すアリール基と同様の基が挙げられる。

【0052】

Xは上記一般式（A）でXとして示したものと同様の群から選ばれた2価の電子吸引性基を示す。

Yは上記一般式（A）でYとして示したものと同様の群から選ばれた2価の電子供与性基を示す。

上記一般式（B-2）で表されるモノマーとして具体的には、例えばp-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロ-p-キレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、およびこれらの化合物において塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物などが挙げられる。

【0053】

上記一般式（B-3）で表されるモノマーとして具体的には、例えば4,4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジプロペニルビフェニル、4,4'-ジプロモビフェニル、4,4'-ジヨードビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシ-3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル、4,4'-ジプロモオクタフルオロビフェニル、4,4'-ジメチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニルなどが挙げられる。

【0054】

上記一般式（B-4）で表されるモノマーとして具体的には、例えばm-ジクロロベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,4-ジクロロトルエン、3,5-ジクロロトルエン、2,6-ジクロロトルエン、3,5-ジメチル

スルフォニロキシトルエン、2,6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2,4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、1,3-ジブロモ-2,4,5,6-テトラフルオロベンゼン、およびこれらの化合物において塩素原子を臭素原子またはヨウ素原子に置き換えた化合物などが挙げられる。

【0055】

ポリアリーレンは上記モノマーを触媒の存在下に反応させることにより得られる。ここで使用される触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系であり、この触媒系は、①遷移金属塩および配位子となる化合物（以下、「配位子成分」という。）
、または配位子が配位された遷移金属錯体（銅塩を含む）、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を含んでいてもよい。

【0056】

ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物；塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウムなどのパラジウム化合物；塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物；塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などが挙げられる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0057】

また、配位子成分としては、トリフェニルホスфин、2,2'-ビピリジン、1,5-シクロオクタジエン、1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパンなどが挙げられる。これらのうち、トリフェニルホスфин、2,2'-ビピリジンが好ましい。上記配位子成分である化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

【0058】

さらに、配位子が配位された遷移金属錯体としては、例えば、塩化ニッケルビス（トリフェニルホスphin）、臭化ニッケルビス（トリフェニルホスphin）、ヨウ化ニッケルビス（トリフェニルホスphin）、硝酸ニッケルビス（トリフェニルホスphin）、塩化ニッケル（2,2'-ビピリジン）、臭化ニッケル（2

, 2'-ビピリジン)、ヨウ化ニッケル(2, 2'-ビピリジン)、硝酸ニッケル(2, 2'-ビピリジン)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスфин)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスфин)パラジウムなどが挙げられる。これらのうち、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスфин)、塩化ニッケル(2, 2'-ビピリジン)が好ましい。

【0059】

上記触媒系に使用することができる還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどが挙げられる。これらのうち、亜鉛、マグネシウム、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0060】

また、上記触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物；フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などが挙げられる。これらのうち、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0061】

各成分の使用割合は、遷移金属塩または遷移金属錯体が、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.0001~10モル、好ましくは0.01~0.5モルである。0.0001モル未満では、重合反応が十分に進行しないことがある。一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

触媒系において、遷移金属塩および配位子成分を用いる場合、この配位子成分の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0.1~100モル、好ましく

は1～10モルである。0.1モル未満では、触媒活性が不十分となることがあり、一方、100モルを超えると、得られる重合体の分子量が低下することがある。

【0062】

また、還元剤の使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.1～100モル、好ましくは1～10モルである。0.1モル未満では、重合が十分進行しないことがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難になることがある。

さらに、「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーの総計1モルに対し、通常、0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不十分であることがあり、100モルを超えると、得られる重合体の精製が困難となることがある。

【0063】

使用することのできる重合溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、a-ブチロラクトン、a-ブチロラクタムなどが挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0064】

重合溶媒中における上記モノマーの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。

また、重合する際の重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは50～120℃である。また、重合時間は、通常、0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

【0065】

このようにして上記一般式（A）で表されるモノマー（A）と、上記一般式（B-1）～（B-4）で表されるモノマーから選ばれる少なくとも1種のモノマ

ー（B）を重合させることにより、ポリアリーレンを含む重合溶液が得られる。

スルホン酸基を有するポリアリーレンは、スルホン酸基を有しない上記ポリアリーレンに、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。

【0066】

スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化する方法が挙げられる [Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993) ; Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994) ; Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~249 (1993)]。

【0067】

具体的には、上記スルホン酸基を有しない共重合体を、無溶剤下または溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。ここで用いられる溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤、および、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は特に制限はないが、通常-50~200℃、好ましくは-10~100℃である。また、反応時間は、通常0.5~1,000時間、好ましくは1~200時間である。

【0068】

このようにして得られる、スルホン酸基を有するポリアリーレン中のスルホン酸基量は、0.5~3 meq/g、好ましくは0.8~2.8 meq/gである。0.5 meq/g未満では、プロトン伝導性が充分ではなく、一方3 meq/gを超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

【0069】

このようにして得られるスルホン酸基を有するポリアリーレンのスルホン化前

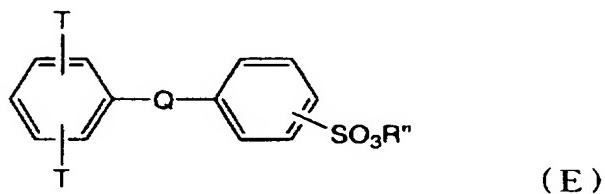
の前駆体のポリマーの分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1万～100万、好ましくは2万～80万である。1万未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不十分であり、また機械的強度が充分でないことがある。一方、100万を超えると、溶解性が不十分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0070】

また、スルホン酸基を有するポリアリーレンは、例えば下記一般式（E）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体を単独重合するか、

【0071】

【化15】



【0072】

（式中、Tはフッ素を除くハロゲン原子、 $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ から選ばれる原子または基を示し、Qは2価の有機基を示し、R'は炭素原子数4～20の炭化水素基を示す。）

または上記一般式（E）で表される芳香族スルホン酸エステル誘導体と、上記一般式（A）で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを共重合して得られるポリアリーレンを加水分解することにより製造することもできる。

【0073】

電解膜は、例えば上述したようなスルホン酸基を有するポリアリーレンなどのプロトン伝導性ポリマーを、有機溶剤に溶解して溶液とした後、キャスティングにより、基体上に流延し、フィルム状に成形する溶液流延法などにより製造することができる。ここで、上記基体としては、通常の溶液流延法に用いられる基体であれば特に限定されず、例えばプラスチック製、金属製などの基体が用いられ、好ましくは、例えばポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムなどの熱可塑性樹脂からなる基体である。

【0074】

プロトン伝導性ポリマーを溶解させる有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、縫|ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素などの非プロトン系極性溶剤が挙げられ、特に溶解性、溶液粘度の面から、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。非プロトン系極性溶剤は、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0075】

本発明ではプロトン伝導性ポリマーを溶解させる有機溶媒として上記非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物を用いることができる。アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールなどが挙げられ、特にメタノールが幅広い組成範囲で溶液粘度を下げる効果があり好ましい。アルコールは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0076】

溶媒として非プロトン系極性溶剤とアルコールとの混合物を用いる場合には、非プロトン系極性溶剤が95～25重量%、好ましくは75～25重量%、アルコールが5～75重量%、好ましくは25～75重量%（但し、合計は100重量%）からなる。アルコールの量が上記範囲内にあると、溶液粘度を下げる効果に優れる。

【0077】

プロトン伝導性ポリマーを溶解させた溶液のポリマー濃度は、プロトン伝導性ポリマーの分子量にもよるが、通常、5～40重量%、好ましくは7～25重量%である。5重量%未満では、厚膜化し難く、また、ピンホールが生成しやすい。一方、40重量%を超えると、溶液粘度が高すぎてフィルム化し難く、また、表面平滑性に欠けることがある。

【0078】

なお、溶液粘度は、プロトン伝導性ポリマーの分子量や、ポリマー濃度にもよるが、通常、2,000～100,000 mPa・s、好ましくは3,000～5

0,000 mPa・s である。2,000 mPa・s 未満では、成膜中の溶液の滞留性が悪く、基体から流れてしまうことがある。一方、100,000 mPa・s を超えると、粘度が高過ぎて、ダイからの押し出しができず、流延法によるフィルム化が困難となることがある。

【0079】

上記のようにして成膜した後、得られた未乾燥フィルムを水に浸漬することが好ましい。未乾燥フィルムを水に浸漬すると、未乾燥フィルム中の有機溶剤を水と置換することができ、得られるプロトン伝導性フィルムの残留溶媒量を低減することができる。

なお、成膜後、未乾燥フィルムを水に浸漬する前に、未乾燥フィルムを予備乾燥してもよい。予備乾燥は、未乾燥フィルムを通常50～150℃の温度で、0.1～10時間保持することにより行われる。

【0080】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際は、枚葉を水に浸漬するバッチ方式であっても良いし、通常得られる基板フィルム（例えば、PET）上に成膜された状態の積層フィルムのまま水に浸漬させて、巻き取っていく連続方法でも適用できる。

バッチ方式の場合は、処理フィルムを枠にはめるなどの方式が処理されたフィルムの表面の皺形成が抑制されるので好都合である。

【0081】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際には、未乾燥フィルム1重量部に対し、水が10重量部以上、好ましくは30重量部以上の接触比となるようにすることが好ましい。得られる電解膜の残存溶媒量をより少なくするためには、できるだけ大きな接触比を維持するのがよい。また、浸漬に使用する水を交換したり、オーバーフローさせたりして、常に水中の有機溶媒濃度を一定濃度以下に維持しておくことも、得られる電解膜の残存溶媒量の低減に有効である。電解膜中に残存する有機溶媒量の面内分布を小さく抑えるためには、水中の有機溶媒濃度を攪拌等によって均質化させることは効果がある。

【0082】

未乾燥フィルムを水に浸漬する際の水の温度は、好ましくは5～80℃の範囲

である。高温ほど、有機溶媒と水との置換速度は速くなるが、フィルムの吸水量も大きくなるので、乾燥後に得られる電解膜の表面状態が荒れる懸念がある。通常、置換速度と取り扱いやすさから10～60℃の温度範囲が好都合である。

浸漬時間は、初期の残存溶媒量や接触比、処理温度にもよるが、通常10分～240時間の範囲である。好ましくは30分～100時間の範囲である。

【0083】

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後乾燥すると、プロトン伝導性ポリマーを溶解させた有機溶媒の残存量が低減された電解膜が得られるが、このようにして得られる電解膜のプロトン伝導性ポリマーを溶解させた有機溶媒の残存量は通常プロトン伝導性ポリマー100重量部に対して5重量部以下である。また、浸漬条件によっては、1重量部以下である。このような浸漬条件としては、例えば未乾燥フィルムと水との接触比を、未乾燥フィルム1重量部に対し、水が50重量部以上、浸漬する際の水の温度を10～60℃、浸漬時間を10分～10時間とする方法がある。

【0084】

電解膜中の有機溶媒、例えば極性溶媒の残存量が多いと、極性溶媒が可塑剤として機能するため電解膜の耐熱性が損なわれたり、また電池の電解質として使用したときに安定な発電開始までに時間が掛かりすぎたり、発電過程での熱変化で溶媒が除去され、結果として、収縮応力が掛かるため、フィルム中に残留ひずみが生じ、刺激条件によってはフィルムにクラックが入りセルが変形したりするなどの問題が起きることがあるため、有機溶媒の残存量は5重量部以下であることが好ましい。

【0085】

上記のように未乾燥フィルムを水に浸漬した後、フィルムを30～100℃、好ましくは50～80℃で、10～180分、好ましくは15～60分乾燥し、次いで、50～150℃で、常圧下または500mmHg～0.1mmHgの減圧下、0.5～24時間、真空乾燥することにより、電解膜を得ることができる。

【0086】

本発明の方法により得られる電解膜は、その乾燥膜厚が、通常 $10 \sim 100 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 80 \mu m$ である。

(電解膜の溶媒)

本発明で用いられる前記電解膜の良溶媒としては、誘電率が20以上、好ましくは30以上の非プロトン系双極子溶媒が好適に用いられる。

【0087】

誘電率が20以上の溶媒を用いた場合には、電解質膜と電極基板の十分な密着性が得られ、良好な電解質—電極基板複合体が得られる。

一方、溶媒の誘電率が20未満であると、電解質膜と電極基板の密着性が不十分であり、発電性能の低下等の問題点が発生する。

溶媒に適した非プロトン系双極子溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド（沸点：153°C、誘電率：36.71）、N,N-ジメチルアセトアミド（沸点：166°C、誘電率：37.78）、N-メチル-2-ピロリドン（沸点：202°C、誘電率：32）、 γ -ブチロラクトン（沸点：204°C、誘電率：39）、テトラメチル尿素（沸点177°C、誘電率：30以上）、ジメチルスルホキシド（沸点189°C、誘電率：46.68）、ヘキサメチルホスホリックトリアミド（沸点：233°C、誘電率：30）、スルホラン（沸点287°C、誘電率：43.3）などが挙げられる。

【0088】

ここで挙げた誘電率については、Riddick and Bunger著、Organic Solvents (Wiley-Interscience社) (1970) に記載のデータなどを利用することができる。

(製造方法)

本発明では、まず上記電極基板および上記電解膜の圧着面の少なくとも一方、好ましくは両方に、予め上記電解膜の良溶媒を塗付する。塗付する方法としては、電極基板、電解膜の圧着面に溶媒を均一に塗布することができる方法であれば特に限定されないが、例えばエーガン、エアレスガン、エアゾールスプレー等を用いたスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、刷毛塗り法、スポンジ塗りなど公知の方法が採用できる。

【0089】

塗付量は、通常 $0.001 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 1 \text{ mg/cm}^2$ である。塗付量が少なすぎると電解質膜と電極基板間の密着性が不十分であり、多すぎると、電解質膜自体の膨潤、溶解による変形が発生し好ましくない。

次いで、前記電極基板と電解膜とを圧着接合する。電極基板と電解膜との圧着接合は、加圧、加温可能な装置を用いて実施され、例えばホットプレス機、ロールプレス機等により行われる。圧着時の温度は電解膜のガラス転移温度以上であればよく、一般的には $80^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ である。また圧着時の圧力は、使用する電極基板の厚み等に依存するが、通常 $0.5 \sim 20 \text{ MPa}$ である。

【0090】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお実施例中の残存NMP量の測定については、以下のようにして求めた。

[残存NMP量]

プロトン伝導膜をDMSO-d₆に溶解し、¹H-NMR (DMSO-d₆溶液) 128回積算測定する。ポリマーのピーク強度とN-メチル-2-ピロリドン (NMP) のピーク強度の比から、ポリマー100重量部当たりのNMPの重量を残存NMP量 (単位：重量部) とした。

【0091】

【製造例】

[スルホン化ポリアリーレンの合成]

(オリゴマーの調製)

攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入の三方コックをとりつけた1Lの三つ口のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン (ビスフェノールAF) 67.3g (0.20モル)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン (4,4'-DCBP) 60.3g (0.24モル)、炭酸カリウム 71.9g (0.52モル)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 300mL、トルエン 150mLをとり、オイル

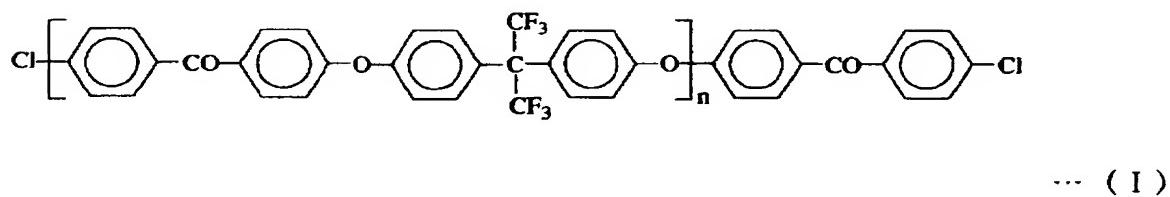
バス中、窒素雰囲気下で加熱し攪拌下130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共に沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成がほとんど認められなくなった。反応温度を130℃から徐々に150℃まで上げた。その後、反応温度を徐々に150℃まで上げながら大部分のトルエンを除去し、150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-DCB P10.0g(0.040モル)を加え、さらに5時間反応した。得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過除去し、濾液を4Lのメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し乾燥後、テトラヒドロフラン300mLに溶解した。これをメタノール4Lに再沈殿し、目的の化合物95g(収率85%)を得た。

【0092】

得られた重合体のGPC(THF溶媒)で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は9,900であった。また、得られた重合体はTHF、NMP、DMAc、スルホランなどに可溶で、T_gは110℃、熱分解温度は498℃であった。得られた重合体は式(I)：

【0093】

【化16】



【0094】

で表される構造を有することが推定される。

(ポリアリーレン系共重合体の合成)

上記で得られた式(I)のオリゴマー28.4g(2.87mmol)、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン(DCPPB)29.2g(67.1mmol)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.37g(2.1mmol)、ヨウ化ナトリウム1.36g(9.07mmol)、トリフェニルホスフィン7.34g(28.0mmol)

)、亜鉛末 11.0 g (168 mmol) をフラスコにとり、乾燥窒素置換した。N-メチル-2-ピロリドン 130 ml を加え、80℃に加熱し、4時間攪拌し、重合をおこなった。重合溶液を THF で希釈し、塩酸／メタノールで凝固回収し、メタノール洗滌を繰り返し、THF で溶解、メタノールへ再沈殿による精製し、濾集したポリマーを真空乾燥し目的の共重合体 50.7 g (96%) を得た。GPC (THF) で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は 40,000、重量平均分子量は 14,500 であった。

【0095】

(スルホン化ポリマー 2 の調製)

上記で得た共重合体 25 g を 500 ml のセパラブルフラスコに入れ、96% 硫酸 250 ml を加え、窒素気流下で 24 時間攪拌した。得られた溶液を大量のイオン交換水の中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。洗浄水の pH が 5 になるまでポリマーの洗浄を繰り返した。乾燥して、29 g (96%) のスルホン化ポリマーを得た。スルホン化ポリマーの GPC (NMP) で求めたポリスチレン換算の数平均分子量は 67,000、重量平均分子量は 277,000 であった。

【0096】

【実施例 1】

NMP とメタノールからなる混合溶媒（重量比 1/1）に、上記スルホン化ポリアリーレン共重合体を 15 wt % の濃度に溶解し、PET フィルム上に流延して、120℃の熱風循環式オーブンにて 1 時間乾燥させることにより厚み 40 μm の膜を得た。A4 サイズに切断した膜 20 枚を蒸留水 100 リットル中に 48 時間浸漬し、80℃の熱風循環式オーブンにて 1 時間乾燥して、残存 NMP 量が 0.5 重量部のプロトン伝導膜を得た。

【0097】

このプロトン伝導膜の両面に、触媒カーボン面に NMP を噴霧した触媒付き電極基板（東洋テクニカ製 EC-20-10-10、1 mg/cm² 白金担持 20 重量%、Pt/Vulcan XC-72）の触媒カーボン面を対向させて温度 160℃、加圧力 2.45 MPa の条件にて 15 分間ホットプレスし、プロトン伝導膜と触媒付き電極基板複合体 (MEA) を得た。

【0098】

本MEAを燃料電池運転条件を模した85℃、90%RH恒温恒湿槽中に連続放置したが、5000時間経過後もプロトン伝導膜と触媒電極付き基板界面の接合異常は認められなかった。

【0099】**【実施例2】**

触媒カーボン面に塗布する溶媒をNMPからDMAc（N,N-ジメチルアセトアミド）に変更した以外は、実施例1と同様にしてMEAを作成した。本MEAを燃料電池運転条件を模した85℃、90%RH恒温恒湿槽中に連続放置したが、5000時間経過後もプロトン伝導膜と触媒電極付き基板界面の接合異常は認められなかった。

【0100】**【実施例3】**

触媒カーボン面に塗布する溶媒をNMPからジメチルスルホキシドに変更した以外は、実施例1と同様にしてMEAを作成した。本MEAを燃料電池運転条件を模した85℃、90%RH恒温恒湿槽中に連続放置したが、5000時間経過後もプロトン伝導膜と触媒電極付き基板界面の接合異常は認められなかった。

【0101】**【比較例1】**

触媒カーボン面に塗布する溶媒（NMP）を使用しなかった以外は、実施例1と同様にしてMEAを作成した。本MEAを燃料電池運転条件を模した85℃、90%RH恒温恒湿槽中に連続放置したところ、10時間経過後にプロトン伝導膜と触媒電極付き基板界面に剥離が観察された。

【0102】**【比較例2】**

触媒カーボン面に塗布する溶媒としてテトラヒドロフラン（誘電率7.58）を使用した以外は、実施例1と同様にしてMEAを作成した。本MEAを燃料電池運転条件を模した85℃、90%RH恒温恒湿槽中に連続放置したところ、15時間経過後にプロトン伝導膜と触媒電極付き基板界面に剥離が観察された。

【0103】**【発明の効果】**

本発明によると、芳香族系ポリマーのような耐熱性材料からなる電解膜を用いた場合であっても、電極基板との接合強度が十分発現するような電解膜-電極基板複合体を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 芳香族系ポリマーのような耐熱性材料からなる電解膜を用いた場合であっても、電極基板との接合強度が十分発現するような電解膜-電極基板複合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 電解膜-電極基板複合体の製造方法は、触媒を含んだ電極基板と電解膜とを圧着接合するに際し、電極基板および電解膜の圧着面の少なくとも一方に、予め前記電解膜の良溶媒を塗付した後、前記電極基板と電解膜とを圧着する。前記電解膜は、例えばスルホン酸基を有する芳香族系ポリマーである。また、電解膜の良溶媒は、例えば非プロトン性双極子溶媒である。

【選択図】 なし

特願2003-042966

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社

特願2003-042966

出願人履歴情報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏名 本田技研工業株式会社